

# 琉球大学学術リポジトリ

## 3,8-Diaryl-1,2-diazacyclooctadiene 類の質量 スペクトル

メタデータ	言語: 出版者: 琉球大学理工学部 公開日: 2012-03-06 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 外間, 宏三, 与儀, 誠一, 比嘉, 松武 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/20.500.12000/23709">http://hdl.handle.net/20.500.12000/23709</a>

## 3,8-Diaryl-1,2-diazacyclooctadiene 類の質量スペクトル

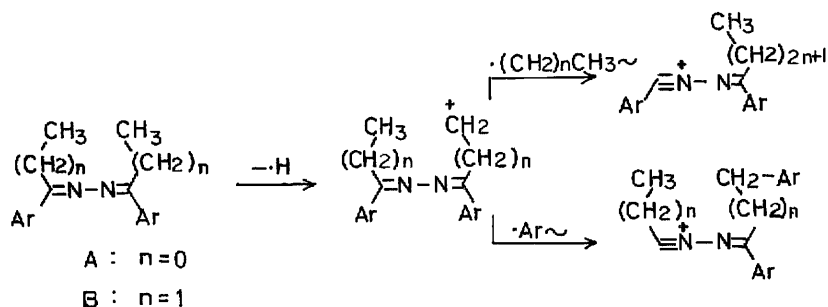
外間宏三\* 与儀誠一\* 比嘉松武\*

## Summary

Mass spectra of Diaryldiazacyclooctadienes were examined, and their typical fragmentation patterns were discussed on the basis of the observed fragment ion and meta-stable ion peaks. In the first step of the cleavage of the molecular ions, the elimination of nitrogen or nitrile occurred. Evidence for the occurrence of phenyl, alkyl and hydrogen rearrangements was already reported by O. Tsuge et al. But it is interesting that migration of aryl group does not occur in the fragmentation of the compounds.

## 1. 緒 言

アジン類はその構造により、たとえば熱分解経路においても若干の相違がある。<sup>1)2)</sup>アジンの構造により電子衝撃のさいのフラグメンテーションがどのように異なるかを検討することは興味があり、著者らはさきにアセトフェノンケタジン[A]、プロピオフェノンケタジン[B]等の鎖状芳香族アジンの電子衝撃によるフラグメンテーションを明らかにした。<sup>3)4)</sup>今回、[A]、[B]と比較検討する目的で環状アジンである3,8-ジアリール-1,2-ジアザシクロオクタジエン類の質量スペクトルを測定し、準安定ピーク(以下  $m^*$  と略)をもとにして電子衝撃によるフラグメンテーションを考察した。鎖状アジン[A]、[B]の場合、分子イオンより水素が脱離した  $M^+ - 1$  イオンの相対強度はそれぞれ大きく[A]:11% [B]:9%であった。これよりつづいて起るアルキル基または芳香核の転位、脂肪族ニトリルまたは芳香族ニトリルの脱離によるフラグメンテーションが観察された。しかしながら3,8-ジアリール-1,2-ジアザシクロオクタジエンにおいては  $M^+ - 1$  イオンはほとんど観察されずアルキル基または芳香核の転位にもとづくフラグメンテーション



受付日：1978年10月30日

\*琉球大学理工学部化学科

は起らなかったが、分子イオンより窒素の脱離に因ると思われるフラグメンテーションが観察されたのでこれらの結果について報告する。

## 2. 実験

### 2.1 質量スペクトルの測定

質量スペクトルは日立製質量分析器 RMU-6L 型を使用し、直接導入法によりイオン化電圧 80eV、マルチプラーヤーを使って測定を行なった。その他の主な測定条件はつぎのとおりである。

イオン加速電圧 : 3200V

全放射電流 : 80 $\mu$ A

イオンソース温度 : 160 $^{\circ}$ C

試料加熱温度 : 120~130 $^{\circ}$ C

えられた質量スペクトルは、 $m/e$  50以上に存在する最強のピークを100(基準ピーク)として各ピークの相対強度を記した。

### 2.2 アジン類

アジン類はそれぞれ対応するジアリールブタジオンとヒドラジンを Overberger ら<sup>5)</sup>の方法で合成したものをを用いた。

3,8-ジフェニル-1,2-ジアザシクロオクタジエン〔Ia〕, mp135~136 $^{\circ}$ C (文献値<sup>5)</sup> 136~137 $^{\circ}$ C); 3,8-ジ(p-メチル)-〔Ib〕, mp173~174 $^{\circ}$ C; 3,8-ジ(p-メトキシ)-〔Ic〕, mp185~186 $^{\circ}$ C; 3,8-ジ(p-クロル)-〔Id〕, mp186~187 $^{\circ}$ C。

## 3. 結果および考察

前述のように鎖状芳香族アジン〔A〕および〔B〕の質量スペクトルにおいて、多数の準安定ピークが観察され、これにもとずいてフラグメンテーションを考察し、水素、アルキル基および芳香核が興味ある数種の転位方式をとって開裂することを明らかにした。環状芳香族アジンである〔1〕の質量スペクトルにおいては数個の $m^*$ しか観察されなかった。その結果を表1に示した。表2には主なフラグメントイオンの質量数と相対強度を示す。表1,2の結果をもとにして、著者らは〔1〕の電子衝撃によるフラグメンテーションは図2,3のようなものであろうと推定した。すなわち分子イオン $M^+$ は電子衝撃によっていくつかの経路によって開裂する。まず表1に示した $m^*$ をもとにして考察する。分子イオン $M^+$ の $C_3-C_4$ 位の開裂、芳香族ニトリルの脱離する $M^+ \rightarrow I^+ \rightarrow I^+$ の経路において $m^*$ が観察された。鎖状アジン〔A〕,〔B〕等の電子衝撃によるフラグメンテーションにおいてもN-N結合の開裂によると思われるフラグメントイオンは観察されなかったことより、 $C^3-C^4$ 結合の開裂ついでニトリルの脱離によりフラグメントイオン $I^+$ が生成したものである。

フラグメントイオン $IV^+$ は〔1a〕,〔1b〕,〔1c〕および〔1c〕いずれの場合も強い相対強度を示すが、これはフラグメントイオン $I^+$ のMcLafferty転位、アリル基、メチレン基の脱離する $I^+ \rightarrow II^+ \rightarrow III^+ \rightarrow IV^+$ の経路によるものであろうと推定した。フラグメントイオン $I^+$ の水素の1,3-転位ついでメチル基が脱離する $I^+ \rightarrow VII^+$ の経路においても $m^*$ が観察された。フラグメントイオン

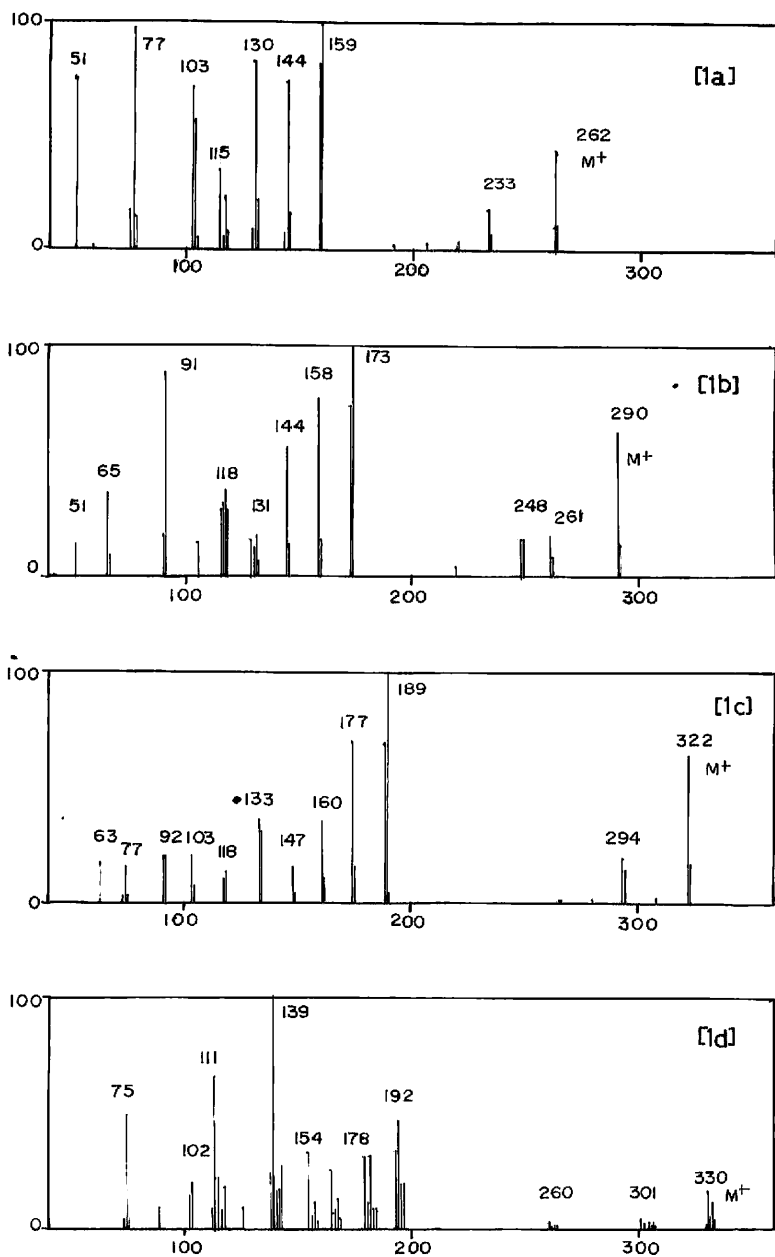
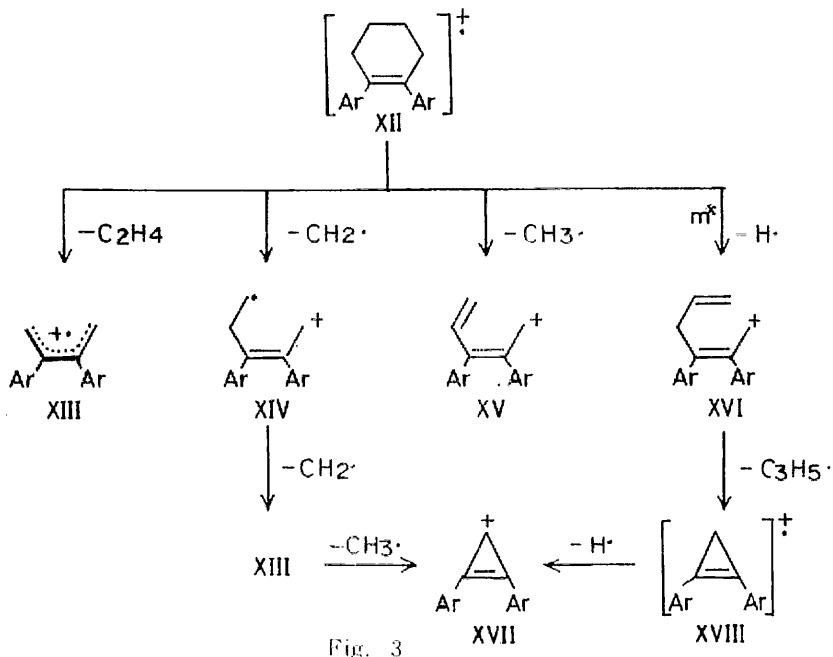


Fig. 1 Mass spectrum of 3,8-Diphenyl-1,2-diazacyclooctadiene (1 a), 3,8-Di-(p-tolyl)-1,2-diazacyclooctadiene (1 b), 3,8-Di-(p-methoxyphenyl)-1,2-Diazacyclooctadiene (1 c) and 3,8-Di-(p-chlorophenyl)-1,2-diazacyclooctadiene (1 d).





ン $XI^+$ はフラグメントイオン $I^+$ よりメチレン基が3回脱離する経路 $I^+ \rightarrow VI^+ \rightarrow IX^+ \rightarrow XI^+$ またはフラグメントイオン $I^+$ より水素、アリル基の脱離する $I^+ \rightarrow V^+ \rightarrow XI^+$ の経路によるものである。 $m^*$ は観察されなかったが $M^+ - 28$ のフラグメントイオンが観察された。これは分子イオンよりエチレンの脱離あるいは窒素の脱離が考えられるが、分子イオンよりエチレンの脱離に因ると思われる他のフラグメントイオンは観察されず図3に示すような分子イオンより窒素の脱離が関与したと思われるフラグメントイオンが多数観察された。フラグメントイオン $XVII^+$ は〔1a〕,〔1b〕,〔1c〕,および〔1d〕いずれの場合も観察され、これはフラグメントイオン $XII^+$ より水素、アリル基ついで水素が脱離する $XII^+ \rightarrow XVI^+ \rightarrow XVII^+ \rightarrow XVII^+$ の経路（ $XII^+ \rightarrow XVI^+$ の経路に $m^*$ が観察された。）あるいはフラグメントイオン $XII^+$ よりメチレン基、メチル基が脱離する $XII^+ \rightarrow XIV^+ \rightarrow XIII^+ \rightarrow XVII^+$ の経路によるものであろうと推定した。逆Diels-Alderフラグメントイオン $XIII^+$ は弱い相対強度でしか観察されなかった。このように環状アジンである〔1〕は鎖状アジンの場合と異り、電子衝撃によって水素、アルキル基あるいは芳香核の転位をともなうフラグメンテーションは観察されず、分子イオンより窒素の脱離が関与したと思われる開裂が起っていることが観察された。

なお、本研究をなすにあたり、貴重な御助言をいただいた九州大学生産科学研究所柘植乙彦教授に緊甚な謝言を捧げます。

### 文 献

- 1) 柘植乙彦, 田代昌士, 外間宏三, 工化, 71, 1203 (1968)
- 2) 柘植乙彦, 田代昌士, 外間宏三, 山田勝彦, 工化, 71, 1667 (1968)
- 3) 柘植乙彦, 田代昌士, 外間宏三, 日化, 90, 572 (1969)
- 4) 外間宏三, 与儀誠一, 琉球大学理工学部紀要(理学編) 16, 190(1973)
- 5) C.G. Overberger, M.Lapkin, J.Am. Chem. Soc., 77 4651 (1955)